

公開特許公報

(請)

特許公報
ドイツ連邦共和国 1973年9月25日 P2348177, 6
1973年9月25日 第3号
1973年9月25日 第3号



日本特許庁

特許公報

(2,000円)

特許庁長官 東 廉 英 雄 殿

1. 発明の名称

耐衝撃性熱可塑性成形用物質

2. 発明者

住所 ドイツ連邦共和国フルクハウゼン・マリーエンベルゲル・シュトラーゼ 23

氏名 フリードリッヒ・ハイヘレ (ほか2名)

3. 特許出願人

住所 ドイツ連邦共和国ミュンヘン22・プリンツレーゲンテン・ストラーゼ 22

名称 ワッカーハイエー・ゲゼルシヤフト・ミット・ペシュレンク

代表者 ユルゲン・シュミット

ハインツ・エーデル

国籍 ドイツ連邦共和国

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
新東京ビルディング 電話(03)5031~5番
氏名 CIDIJ 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

明細書

1. 発明の名称

耐衝撃性熱可塑性成形用物質

2. 特許請求の範囲

a) PVC 8.0 ~ 9.8 重量%、b) 衝撃強さを改良する変性用樹脂 2.~2.0 重量%から成る耐衝撃性熱可塑性成形用物質において、付加的に、ステアリン酸で表面処理された、粒径 0.04 ~ 0.1 μ の炭酸カルシウムが PVC に対して 2 ~ 3.0 重量% 含有されていることを特徴とする耐衝撃性熱可塑性成形用物質。

3. 発明の詳細な説明

一般に、硬質ポリ塩化ビニルから成る成形体は、僅かなノンチ衝撃強さを有しているに過ぎない。この欠点を回避するため、成形前にポリ塩化ビニルに種々の変性用樹脂、例えばアクリロニトリル/ブタジエン/ステレン-共重合体、メタクリルエスチル/ブタジエン/ステレン-共重合体、クロル化又はスルホクロル化ポリエチレン、エチレン/ビニルエスチル-共重合

⑪特開昭 50-105748

⑬公開日 昭50.(1975)8.20

⑭特願昭 49-109908

⑮出願日 昭49.(1974)9.24

審査請求 有 (全7頁)

府内整理番号

6843 48
6692 48
7333 48

⑯日本分類

25UIC121.11	CO8L 27/06
25UDA29	CO8K 9/04
25UIC318.11	(CO8L 27/06 CO8L 55/02)

体又はアクリレート共重合体を混合添加する。実験に、この重合体の添加により成形用物質の衝撃強さの著しい改良は達成されるが、全混合に拘して莫大な経費要因を意味する量を使用しなければならない。

更に、西ドイツ国特許出願明細書第1469886号には、微粒状の被覆された炭酸カルシウム 1 ~ 3.0 重量%をポリ塩化ビニル硬質混合物に使用することが記載されている。耐衝撃強さの試験はスクエーデン規格により落下重量試験を用いて押出成形小管で行なつてある。しかしながらこの混合物で達成されるノンチ衝撃試験値が大抵の使用分野で十分ではないことは明らかである。

それ故、本発明の課題は、この高度な要件を満足する耐衝撃性熱可塑性物質を製造することであつた。

本発明の目的は、a) ポリ塩化ビニル 8.0 ~ 9.0 重量%、b) 衝撃強さを改良する変性用樹脂 2.~2.0 重量%から成り、付加的にステアリン

ン液で表面処理された、粒径 0.04 ~ 0.1 μ の炭酸カルシウムがポリ塩化ビニルに対して 2 ~ 3.0 重量% 含まれていることを特徴とする耐衝撃性熱可塑性成形用物質である。

本発明で使用する添加物により、公知の耐衝撃性混合物に比べてノット衝撃強さに優れて相乗効果を有する熱可塑性物質が得られる。この効果を当業者は予測することができなかつた。それというのも変性用樹脂の作用と充填剤（例えば被覆された炭酸カルシウムである）の作用との間には共通の作用機構が存在しないからである。むしろ、付加的効果が一回も達成されないと予測しなければならなかつた。それというのも両方の添加物の相反する作用を配慮しなければならなかつだからである。

本発明による熱可塑性成形用物質の他の利点はその経済性である。それというのも被覆された炭酸カルシウムの使用は全混合工程に関する製造経費を低減するからである。更に、混合物は良好な剛性率 (E-モジュラス)、硬度及び

引張り強さを示す。

・ポリ塩化ビニルとしては、特に 8.5 ~ 9.5 重量% の量で例えば塊状 - 乳化 - 及び懸濁 - PVC のようなすべての常用のポリ塩化ビニル生成物が該当するが、それを下回る量、例えば 1.0 重量% までの α-エチレン不飽和单量体との共重合体もまた該当する。

衝撃強さを改良する変性用樹脂は大抵の結合ゴム状タイプの重合体である。そのような樹脂の例はアクリロニトリル / プタジエン / ステレン - 共重合体、アクリレート共重合体、長鎖状マルプエステル共重合体、特にブタジエン / ステレン / メタクリレート - 共重合体及びエチレンビニルエステル共重合体或いはクロル化 - 又はスルホクロル化ポリエチレンである。大抵の場合に、変性用樹脂は塩化ビニルとグラフトし、それ故グラフト共重合体として使用する。一般に、衝撃強さを改良する変性樹脂は、PVC が最低 4 cm KDP / ml の DIN (ドイツ工業規格) 53453 C によるノット衝撃強さを達成するよ

うに作用する。そのような変性用樹脂を本発明では殆んど使用する。添加量の有利な範囲は変性用樹脂に応じて変動する。従つて、例えばアクリロニトリル / プタジエン / ステレン - 共重合体又はメタクリレート / プタジエン / ステレン - 共重合体では 3 ~ 2.0 重量% の量、エチレンビニルエステル共重合体では 2 ~ 1.0 重量% の量かつクロル化ポリエチレンでは 3 ~ 2.0 重量% の量を使用する。しかしながら殆どの場合に使用量は 5 ~ 1.5 重量% である。ステアリン酸で被覆した炭酸カルシウムは通常の市販品であり、例えばウイノファイル S (Winofiles; I.C.I. 社製) 又はソカール (Socal) U-82 (Solvay 社製) の名前で得られる。それはステアリン酸 1 ~ 5 重量% を含有しかつ均一な粒径 0.04 ~ 0.1 μ を有する。比表面積は殆ど 1.0 ~ 5.0、殊に 1.5 ~ 3.0 m²/g である。通常の使用量は 2 ~ 3.0 重量%、殊に 1.0 ~ 2.5 重量% である。

場合により、熱可塑性成形用物質は、例えば

ポリ塩化ビニルに対して量 0.5 ~ 3 重量% の安定剤、例えばバリウムカドミウム安定剤、鉛化合物、有機錫化合物、潤滑剤及び加工助剤、例えばモンタンワックス、長鎖状脂肪酸エステル、長鎖状脂肪酸のカリウム - 及びマグネシウム塩、高級脂肪アルコール、ポリエチレン、有機ポリシロキサン及びアクリレート並びに色料例えば二酸化チタン、カーボンブラック、カドミウム色料、酸化鉄色料のような無機顔料又は有機染料、例えばクロモフルタルブルーのようなフタロシアニン系染料のような常用の添加物を含有していてもよい。本発明による成形用物質は主に硬質 PVC 混合物に関するので、軟化剤は副次的量で使用する。

成形用物質の製造は、例えばドラムミキサー、流動ミキサー又は高速ミキサーのような公知の混合装置で行なう。生成物を粉末から加工かつまた造粒後に更に加工することができる。成形用物質を中空体、例えばびんの製造に使用すると優れている。他の適用分野はプレート、シ

ート及び成形品の製造である。

例 1

A) ポリ塩化ビニル (K-値 5.7) 100 部をジオクチル錫チオグリコールエステル 1.5 部、部分けん化せるモンタンエスチルワックス 0.2 部、低分子ポリエチレンワックス 0.1 部、クリセリンモノリジノレアート 0.6 部及び変性アクリレート (K.I. 20 N, Rohm und Haas 社製) をベースとする加工助剤 2 部と一緒にヘンシェル (Henschel) 流動ミキサー上で 130 °Cまでで混合する。

a) 混合物を混合ローラ上 160 °Cで 5 分間圧延しあつ試験体を製造するためにこのローラ・シートをプレス上で 10 分間に 175 °C 及び 200 °C で厚さ 4 mm のプレートに圧縮する。

ノッチ衝撃強さ (cmKp/cm)

22 °C	2.0
0 °C	1.9
-20 °C	2.0

炭酸カルシウム 10 部を実験 A) と同一の添加物と同様にして混合する。

a) 混合物を実験 A) と同様にプレートに成形する。

ノッチ衝撃強さ (cmKp/cm)

22 °C	2.5
0 °C	2.3
-20 °C	2.1
-40 °C	2.0

b) 混合物を実験 A) に記載したようにびん吹込成形装置で加工する。

びん落下降値 (0 °C) : 実験 A) と同様の試験

b_{50} [m] 0.76

σ_b [m] 0.17

$V \pm [\%]$ 22.7

σ_{Vb} [m] 0.05

1.2 m で破壊率 9.3 % このびんは十分に落下強くはない。

石粉添加による改良は僅かに過ぎない。

C) ポリ塩化ビニル (K-値 5.7) 100 部

-40 °C 2.1

b) 粉末の流動性混合物を直徑 60 mm (L/D 2.0) のスクリューを具備しているびん吹込成形装置上で圧縮比 1 : 1.85 で 0.76 - びんに加工する。びんで順送り落下試験を行なう。0 °Cでアニーリング後、充填したびんを垂直落下において 5.0 cm から始めて落下高度を 1.0 cm ずつ高めながら破壊されるまで落下させる。50 % のびんが破れる落下高度を統計学的に測定する。 $\sigma =$ 標準偏差、 $V =$ 調査率。

びん落下降値

b_{50} [m] = 0.67

σ_b [m] = 0.25

$V \pm [\%]$ = 37.3

σ_{Vb} [m] = 0.08

1.2 m で破壊率 100 % 実際にはこのびんは十分に落下強くはない。

B) ポリ塩化ビニル (K-値 5.7) 90 部及びステアリン酸で被覆された粒径 0.075 μ の

及びメタクリルエスチル / ブタジエン / スチレン共重合体 (MBS, Kane Ace, 織田株式会社) を実験 A) の他の配合成分と混合する。

a) 耐衝撃性の変性混合物を実験 A) と同様にプレートに成形する。

ノッチ衝撃強さ (cmKp/cm)

22 °C で 27.6 破壊開始

0 °C 6.3

-20 °C 3.8

-40 °C 3.3

b) 混合物をびん吹込成形装置上で加工する。

びん落下降値 (0 °C)

b_{50} [m] 2.30

σ_b [m] 0.54

$V \pm [\%]$ 23.5

σ_{Vb} [m] 0.1

実験 A) 及び B) と同様であるが、但し

1.20 m で開始、落下高度の上界 2.0 cm MBS 変性混合物から成るびんは未変性混

特開昭50-105748(4)

本発明による混合物から成るひんは実験C)に比べて落下強さの全く著しい上昇を示す。

例 3

次の基本配合から160°Cで5分間圧延しつゝ75°Cで10分間圧縮した後でプレートを製造した。

K-值 5.7 を有する塊状 PVC	70~100 部
メタクリレート/ブタジエン/ステレン-共重合体 (MBS Kane Ace)	0~15 部
ステアリン酸 2.6 % 及び粒径 0.075 μ を有する炭酸カルシウム (Winofill S, I. C. I. 社製)	0~30 部
安定剤 (ジオクチル錫ジチオグリコール酸エステル/グリセリンモノ脂肪酸エステル)	1.5 部
部分けん化モンタンワックス	0.2 部
ポリエチレンワックス	0.1 部
グリセリンモノリジノレート	0.6 部
変性アクリレート	2.0 部

合物(実験A)又は石粉添加の混合物(実験B)から成るそれよりも遙かに耐熱性である。

D) ポリ塩化ビニル(K-値 5.7)90部、MBS (Kane Ace) 15部及び実験B)と同様に炭酸カルシウム10部を実験A)と同じ添加物と共に混合して本発明による組成物にする。

b) 混合物を前記の実験と同様にプレートに成形する。

ノンチ衝撃強さ (cmKg/cm²)

22°C	40.7 破壊開始
0°C	10.4
-20°C	6.0
-40°C	3.2

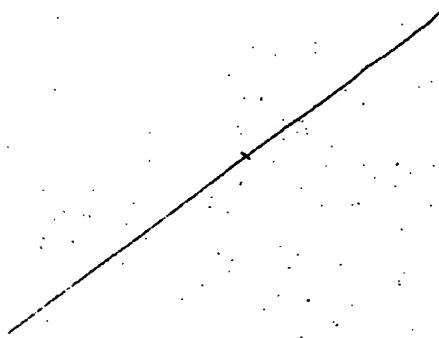
b) 混合物をひん吹込成形装置上で加工する。

落下高 (0.5)

h_{50} [m] > 3

3 m でひんは1個も壊れない。

この基本配合を用いて3つの実験系列を実施した。その時に第1のものは変性用樹脂を含まず、第2のものは変性用樹脂5部及び第3のものは15部を含有していた。各実験系列で実験を6回実施し、その際に炭酸カルシウムの割合は0~30重量部で変えた。第1表から試験体の衝撃強さ測定値が明らかである。両方の添加物を使用する際に衝撃強さの相乗的上昇が達成されることが明らかになる。



第 1 表

MBS 0 部	MBS 5 部				
	PVC/C ₁ CO ₂ の出	100	95.5	90/10	85/15
22°C	2.2	2.1	2.9	3.7	3.9
0°C	1.6	1.2	1.2	1.3	1.7
-20°C	1.0	0.8	0.8	0.9	1.1
-40°C	0.6	0.4	0.4	0.5	0.7

MBS 0 部	MBS 5 部				
	PVC/C ₁ CO ₂ の出	100	95.5	90/10	85/15
ノンチ衝撃強さ [cmKg/cm ²]		2.2	2.9	3.7	3.9
ショアD-硬度		83	83	83	83

PVC/CaCO ₃ の比	ノッチ衝撃強さ [cmKp/cm]	MBS 1.5部				80/20	70/30	60/30	50/40	40/60	30/70
		85/5	90/10	85/15	80/20						
2.2比で	7.4	23.7	31.8	39.6	30.1	13.6	8.4				
0°C	3.6	3.3	6.7	9.5	10.9	9.3	5.6	4.4			
-20°C	2.9	1.8	4.2	5.0	5.7	4.6	3.1	2.0			
-40°C	1.9		3.0	3.2	3.3	2.6	1.9				
シリアルアロイ混ざり		33	82	79	60	61	50	51			

た。

実験 D

この混合法では炭酸カルシウムも変性用樹脂も使用しなかつた。

第 2 表

ノッチ衝撃強さ (cmKp/cm)	A	B	C	D
23°C	2.2	3.0	2.7	8.0
0°C	2.2	2.6	2.4	4.9
-20°C		2.3	2.0	3.8
-40°C		2.2		2.3

前記の表から、変性用樹脂及び炭酸カルシウムを使用する際にノッチ衝撃強さの相乗効果が達せられることが明らかである。

例 4配合 A

K-値 6.5 を有する熱可 - PVC 100部
エチレンビニルアセテート - 共重合体 (エチレン 65% , Bivax 1.5% , DuPont 社製)

例 3
実験 A

K-値 5.7 を有する塊状-PVC 100部、安定剤 (ジオクチル錫ジオクチリコール酸エステル / クリセリンモノ脂肪酸エステル) 1.5部、部分けん化モンタンエステルワックス 0.2部、分子量約 9000 のポリエチレンワックス 0.1部、クリセリンモノリジノレート 0.6部、変性アクリレート 2.0部 160°C で 5 分間混合することにより成形用物質を製造しあつこれを 175°C で 10 分間圧縮下にプレートを加工した。

実験 B

アクリロニトリル / ブタジエン / スチレン - ブレンディング (Blendedex 301) 1.5部を一緒に使用して、A に記載した配合を使用した。

実験 C

この配合ではアクリロニトリル / ブタジエン樹脂 1.5部の代りにステアリン酸で被覆した炭酸カルシウム (Winofill S) 1.0部を使用し

1.0部

粉末バリウムカドミウム 安定剤 2.5部

キャレートビルダー (Mark C.) 0.5部

オクチルエボキシステアレート 2.5部

ヒドロキシステアリン酸 0.5部

配合 B

PVC 100部の代りに PVC 90部と青銅石粉 (Winofill S) 1.0部を使用した。

第 3 表に圧縮成形板 (製造: 175°C で 5 分間圧延し、175°C で 10 分間圧縮成形した) で得られたノッチ衝撃強さを総括した。

第 3 表

ノッチ衝撃強さ (cmKp/cm)	A	B
23°C	7.4	21.2
0°C	3.8	7.6
-20°C	2.4	3.9
-40°C	1.9	2.6
E - モジニラス	22200	22300

例 5

塩素 3.5% を含有するクロル化ポリエチレン

(Haloflex 235) を使用して例 4 と相応する配合 A 及び B を行なうと次のノット衝撃強さが達成された。

第 4 表

ノット衝撃強さ (cm Kp/cm)	A	B
23°C	7.6	9.3
0°C	3.5	4.1
-20°C	2.8	3.5
-40°C	2.5	3.2
E-モジュラス	26700	27200

例 6

この例では例 1 から明らかである基本配合を使つた。

配合 A K-値 5.5 の塊状 - PVC 100 部、変性用樹脂、炭酸カルシウム。

配合 B PVC 90 部、炭酸カルシウム 10 部

配合 C PVC 100 部、メタクリレート/ブタジエン/ステレン - 共重合体

配合 D PVC 90 部、石粉 10 部、変性用樹

特開昭50-105748 (6)

盛 10 部

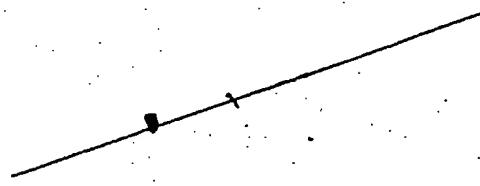
配合 E K-値 7.0 の塊状 - PVC 100 部、変性用樹脂なし、炭酸カルシウムなし

配合 F PVC 90 部、炭酸カルシウム 10 部

配合 G PVC 100 部、メタクリレート/ブタジエン/ステレン - 共重合体 10 部

配合 H PVC 90 部、炭酸カルシウム 10 部、変性用樹脂 10 部。

これらの 8 個の配合から各々 175°C で 5 分間圧延しあつ 175°C で 10 分間圧縮することにより圧縮成形板を製造した。測定したノット衝撃強さは第 5 表から明らかである。



第 5 表

強度 (cm Kp/cm)	A	B	C	D	E	F	G	H
23°C	2.2	2.2	5.9	8.8	3.3	5.1	13.1	17.9
0°C	2.1	2.3	4.0	4.2	3.0	3.2	7.6	9.2
-20°C	2.1	1.8	3.5	3.2	2.9	2.9	5.7	5.3
-40°C			2.6	2.2	2.8	2.3	4.2	3.6
E-モジュラス	30900	34100	26900	29700	29400	32300	27300	26930

K-値はノット衝撃強さに対して作用するが、本発明による添加物はK-値が高くともかつまた低くとも相乗的なノット衝撃強さの改良をもたらすことが明らかである。

代理人弁護士 ローランド・ゾンデルホフ
(姓名)

5. 添付書類の目録

- | | |
|-------------|----|
| (1) 明細 | 1通 |
| (2) 図面 | 1通 |
| (3) 委任状 | 1通 |
| (4) 優先権証明書 | 1通 |
| (5) 出願審査請求書 | 1通 |

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 ドイツ連邦共和国ブルクハウゼン・ゲレスシュトラーセ 3
氏名 ヨハン・バウエル
住所 ドイツ連邦共和国グインヘーリング・バユヴァーレンシト
ラーセ 407-
氏名 ヘルムート・ヴィムエル

(2) 代理人

住所 〒900 沖縄県那覇市上之原 303番地の8
フランクフルト・ア・マイン
中小企業会館 301号室
氏名弁護士 ラインハルト・アインゼル